

УДК: 543.426; 546.798.21

ФОТОМЕТР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕПТУНИЯ ПО СПЕКТРАМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

А.Н. Могилевский, Ю.И. Фабелинский, Е.А. Лавринович, А.П. Новиков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической
химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)
119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19
mogilevs@mail.ru*

Поступила в редакцию 21 мая 2012 г.

Приведено описание конструкции и результаты испытаний разработанного в ГЕОХИ РАН высокочувствительного люминесцентного фотометра, предназначенного для определения нептуния в природных объектах. Для выделения излучения люминесценции активированного нептунием кристаллофосфора применен интерференционный светофильтр. Возбуждение люминесценции производится мощным УФ светодиодом и детектируется в ИК-диапазоне специализированным фотодиодом с малой величиной порогового сигнала. Предел обнаружения фотометра при определении содержания нептуния в синтетической природной воде составил 3 пг/мл (0.3 пг нептуния в оптической кювете при объеме пробы 0.1 мл). Приведены результаты определения нептуния в отдельных наблюдательных скважинах Карачаевского ареала загрязнения (ПО «Маяк»).

Ключевые слова: люминесценция, кристаллофосфор, нептуний, фотометр.

Могилевский Александр Наумович - кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ГЕОХИ РАН.

Область научных интересов - научное приборостроение.

Автор 150 публикаций.

Фабелинский Юрий Иммануилович - старший научный сотрудник ГЕОХИ РАН.

Область научных интересов - научное приборостроение.

Автор 50 публикаций.

Лавринович Елена Аркадьевна - младший научный сотрудник ГЕОХИ РАН.

Область научных интересов – радиохимия.

Автор 35 публикаций.

Новиков Александр Павлович - доктор химических наук, заведующий лабораторией ГЕОХИ РАН.

Область научных интересов – радиохимия.

Автор 100 публикаций.

Промышленное использование атомной энергии связано с практически неизбежным загрязнением окружающей среды долгоживущими изотопами актинидных элементов. Известные методы их определения (α -спектрометрия, нейтронно-активационный анализ, масс-спектрометрия) во многих случаях недостаточно чувствительны и зачастую требуют сложной подготовки пробы. Особые трудности, связанные с низкой удельной активностью, возникают при определении в объектах окружающей среды нептуния. Между тем нептуний является одним из наиболее подвижных радиомигрантов, его соединения высокотоксичны, а коэффициенты его накопления в растениях, сельскохозяйственных продуктах и биоорганизмах заметно превышают аналогичные значения для других актинидных элементов. Большая, по

сравнению с другими радионуклидами, дозовая нагрузка от воздействия нептуния потенциально опасна для человека.

Методика определения нептуния

Для определения очень малых количеств химических элементов целесообразно использовать люминесцентные методы, отличающиеся высокой чувствительностью и селективностью. В ГЕОХИ РАН ранее был разработан эффективный вариант метода определения актинидных элементов по люминесцентному излучению кристаллофосфоров, активированных этими элементами [1].

Метод особенно удобен при определении актинидов в природных объектах типа растворов со сложным солевым составом, поскольку

при этом не нужны предварительное разделение актинидных элементов и очистка пробы от щелочных и щелочноземельных элементов, а само определение ведется при комнатной температуре. При определении нептуния в качестве основы кристаллофосфора обычно используют молибдат свинца, а возбуждение люминесценции осуществляют ультрафиолетовым (УФ) излучением. Спектр люминесценции нептуния в этом случае расположен в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне и состоит из нескольких полос с наибольшей интенсивностью на длине волны 1713 нм. Методические аспекты приготовления кристаллофосфора и технология измерений детально изложены в [2]. Там же дано описание конструкции специализированного ИК-фотометра. Тщательная отработка оптических и электронных узлов этого фотометра [3, 4], а также методики измерений позволили получить весьма низкий предел обнаружения – 2 пг нептуния в оптической кювете, что соответствует содержанию нептуния 20 пг/мл. Фотометр успешно применяется при анализе подземных вод вблизи радиохимических предприятий и мест хранения радиоактивных отходов.

Люминесцентный фотометр

В настоящее время в связи с расширением исследований характера распределения и интенсивности миграции нептуния по системам подземных вод на больших расстояниях от источника поступления возникла необходимость существенного снижения предела обнаружения нептуния в природных объектах. В фотометрах, которые были разработаны ранее, возможности повышения чувствительности определения нептуния практически исчерпаны. Предел обнаружения в них лимитирован шумами источника возбуждения люминесценции, обусловленными нестабильностью излучения ртутной лампы ДРШ-250 из-за пространственных перемещений

дугового разряда и колебаний напряжения сети, и шумами тока полупроводникового приемника ИК-излучения.

Создание высокочувствительного фотометра для определения нептуния в природных объектах с пределом обнаружения не менее чем в 5-10 раз ниже, чем у фотометра-прототипа [2], очевидно требует радикальной модернизации прототипа и применения новых решений, то есть фактически разработки новой модели фотометра. Особенно это относится к главным лимитирующим чувствительность узлам фотометра – источнику УФ-излучения, возбуждающего люминесценцию, и приемнику излучения люминесценции. Остальные хорошо отработанные узлы фотометра, а также методики пробоотбора, приготовления активированных кристаллофосфоров и проведения измерений можно оставить без существенных изменений. Блок-схема разработанного фотометра [5] приведена на рис. 1.

Источник возбуждения люминесценции.

При разработке методик определения актинидных элементов по спектрам кристаллофосфоров в ГЕОХИ РАН применялся люминесцентный спектрометр СДЛ-1, в котором в качестве УФ-источника возбуждения люминесценции использовалась ртутная лампа сверхвысокого давления ДРШ-250 в сочетании со светофильтром УФС-2. Светофильтр выделял линию ртути 365 нм (полоса пропускания фильтра 285-370 нм). Позднее в фотометрах (также и в прототипе) с лампой ДРШ-250 применялся светофильтр УФС-6 с более узкой полосой пропускания 330-375 нм. Под такие источники возбуждения люминесценции и были разработаны различные кристаллофосфоры, включая молибдат свинца. Следует также отметить, что в последующем на люминесцентном спектрометре СДЛ-2, имеющем отдельный монохроматор в канале возбуждения, были проведены специальные измерения с целью уточнить оптимальную длину волны источника возбуждения люминесценции кристаллофосфо-

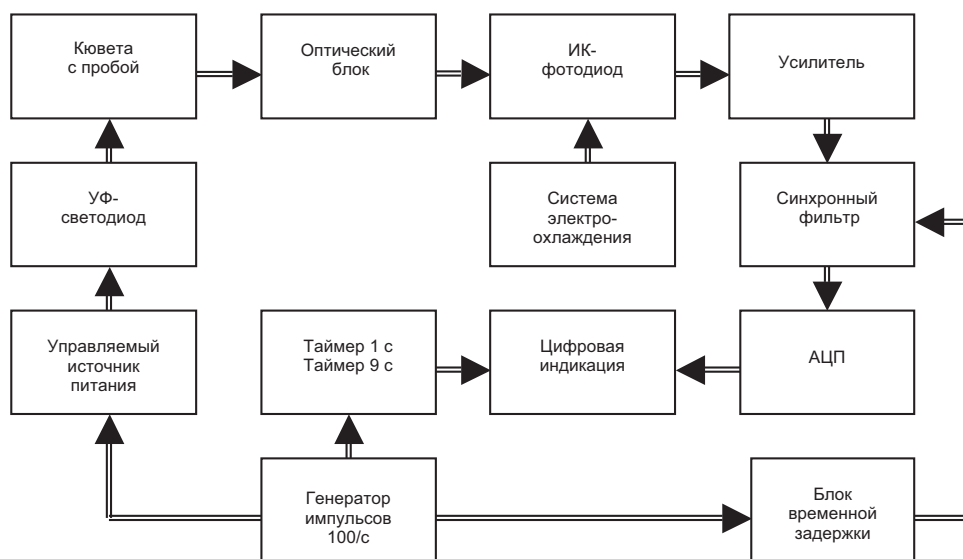


Рис. 1. Блок-схема фотометра

ров. Измерения подтвердили, что максимальный выход люминесценции нептуния получался при использовании для возбуждения области 350–380 нм (н.с. В.Б. Глива, ГЕОХИ РАН, частное сообщение).

Вышесказанное позволяет считать, что и для построения стабильного источника возбуждения люминесценции на основе современных УФ-светодиодов выбор длины волны излучения в указанной области будет близок к оптимальному. В качестве светодиода нами выбран мощный УФ-светодиод L9613-230 (Hamamatsu). Светодиод излучает на длине волны 365 ± 5 нм и, что важно, снабжен линзой, обеспечивающей сравнительно малую расходимость пучка УФ-излучения. Полуширина линии излучения не превышает 10 нм. Максимальная мощность потока излучения светодиода составляет 250 мВт при токе 0.75 А. С учетом модуляции максимальная средняя мощность излучения составляет 125 мВт. Мощность излучения при необходимости можно снизить, уменьшив ток светодиода, что позволяет при определении сравнительно больших содержаний нептуния избежать перегрузки приемника излучения.

Модулятор. В отличие от прототипа, в котором модуляция УФ-излучения осуществлялась за счет питания ртутной лампы ДРШ-250 без выпрямителя непосредственно от сети 220 В, разработанный фотометр имеет специальный блок для модуляции УФ-излучения светодиода. Светодиод подключен к отдельному управляемому источнику питания, состоящему из регулируемого стабилизатора напряжения и транзисторного ключа, установленного на его выходе. Ключ управляется специальным генератором периодических импульсов с частотой повторения 100 Гц. В результате питание светодиода периодически подключается на 5 мс. Выбор частоты модуляции обусловлен, во-первых, желанием иметь сходные условия для сравнения результатов работы фотометра и прототипа, а, во-вторых, тем обстоятельством, что шумовые параметры примененного нами приемника ИК-излучения измеряются изготовителем именно на частоте 100 Гц. Последнее позволило нам проверить качество электронных решений блоков фотометра, сравнивая величины электрических шумов фотометра с паспортными данными шумов приемника излучения.

Для снижения сетевых помех частота повторения импульсов генератора синхронизирована со второй гармоникой питающей сети. Такое решение позволило практически полностью подавить синхронным детектором блока регистрации все нечетные гармоники (включая первую – 50 Гц) сетевых наводок. Отметим также, что остаточное напряжение от наводок, а также пульсации источников питания для конкретного экземпляра фотометра являются постоянной величиной (смещением нуля), которая учитывается холостым опытом.

Оптический блок и приемник излучения. Оптический блок фотометра переработан полно-

стью. УФ-светодиод закреплен под углом 30° относительно вертикальной оси оптической кюветы. Диаметр пучка УФ-излучения на расстоянии 50 мм от светодиода равен 8.5 мм, что совпадает с внутренним диаметром цилиндрической оптической кюветы с кристаллофосфором. Поэтому (в отличие от прототипа) между светодиодом и оптической кюветой отсутствуют какие-либо устройства формирования пучка УФ-излучения, а равно и выделяющие спектральную область возбуждения светофильтры.

Для фотометра также разработана новая и, сравнительно с прототипом, более сложная оптическая система переноса изображения поверхности кристаллофосфора на чувствительную площадку приемника излучения. Необходимость разработки новой оптической системы обусловлена малыми размерами чувствительной площадки примененного нами приемника ИК-излучения.

В качестве первого компонента оптической системы использован светосильный фотообъектив «Юпитер 9», после которого пучок излучения с углом расхождения не более 15° проходит через интерференционный светофильтр, выделяющий в полосе люминесценции спектральный участок шириной 50 нм на длине волны 1713 нм. Коэффициент пропускания фильтра составляет 62 %.

Интерференционный светофильтр является единственным селективным оптическим элементом фотометра. Отметим, однако, что его селективности достаточно для уверенной регистрации полосы люминесценции нептуния. Дело в том, что единственный химический элемент, мешающий определению нептуния – плутоний (пик полосы люминесценции плутония – 1986 нм), находится в коллоидном материале подземных вод в малорастворимых формах и полностью оседает вблизи источников поступления [6]. С легкорастворимыми и потому весьма подвижными группами соединений коллоидного материала связаны только уран и нептуний. Именно эти элементы и могут присутствовать в подземных водах далеко от источников поступления. Однако уран совершенно не мешает определению нептуния, так как люминесцирует только в видимой области спектра. Остальные актинидные элементы также не люминесцируют в ближней ИК-области спектра.

После интерференционного светофильтра ИК-излучение короткофокусным светосильным объективом собирается на чувствительной площадке приемника излучения, перед которой для дополнительной защиты от рассеянного излучения видимой и УФ областей установлено стекло ИКС7, пропускающее только ИК-область спектра. В качестве приемника ИК-излучения в фотометре применен инфракрасный детектирующий модуль нового поколения G6122 (Hamamatsu) на основе фотодиода с чувствительной площадкой InGaAs. Фотодиод имеет малый размер чувствительной

площадки с термоэлектрическим охлаждением и встроенный предусилитель с большим усилением. Эти особенности конструкции фотодиода в сочетании обеспечивают очень низкую величину порогового потока и высокую интегральную чувствительность. В табл. 1 приведены основные параметры ИК-фотоприемников фотометра-прототипа и разработанного фотометра (параметры скорректированы для 1713 нм).

Блок регистрации. Блок регистрации сравнительно мало отличается от аналогичного устройства прототипа. С выхода предусилителя фотодиода сигнал частоты 100 Гц усиливается низкочастотным усилителем с регулируемым усилением и поступает на особую разновидность синхронного детектора, отличающуюся высокой перегрузочной способностью, – синхронный фильтр (СФ). Конструктивно СФ представляет собой интегрирующее RC-звено с двумя переключаемыми конденсаторами. Управление СФ разработано заново и осуществляется сигналами генератора импульсов с частотой 100 Гц.

Сигналы люминесценции, поступающие с выхода предусилителя фотодиода, запаздывают относительно импульсов УФ-излучения светодиода примерно на 0.5 мс (эффект наблюдался и в прототипе). Запаздывание уменьшает коэффициент передачи СФ. Оно обусловлено послесвечением возбужденного кристаллофосфора и инерционностью приемника ИК-излучения. Для учета эффекта запаздывания сигналы генератора импульсов, управляющие СФ, поступают на него через модифицированный блок регулируемой временной задержки.

Преобразование сигналов с выхода СФ в цифровую форму осуществляется хорошо себя зарекомендовавшим АЦП, выполненным на ос-

Таблица 1

Основные параметры приемников ИК-излучения в люминесцентных фотометрах ГЕОХИ РАН: фоторезистор PR1-30, НПО «Позитрон» (фотометр-прототип) и фотодиод G6122, Hamamatsu (новый фотометр). Данные по интегральной чувствительности и пороговому потоку приведены на длине волны люминесценции непутия (1713 нм).

Характеристика фотоприемника	PR1-30	G6122
Материал чувствительной площадки	PbSe	InGaAs
Размер чувствительной площадки, мм	2 x 2	1 x 1
Интегральная чувствительность, В/Вт	$2.4 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^8$
Пороговый поток, Вт/Гц ^{1/2}	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^{-13}$
Постоянная времени, мс	0.2	0.07

нове интегрирующего преобразователя «напряжение – частота периодических импульсов» [7] с суммирующим счетчиком на выходе (решение использовано и в прототипе). По сравнению с АЦП поразрядного уравнивания интегрирующий преобразователь позволяет дополнительно снизить уровень шумов за счет временного усреднения.

Для больших содержаний непутия время усреднения составляет одну секунду и этот же режим с автоматическим повторением измерений используется для выбора коэффициента передачи усилителя. При определении малых содержаний время усреднения составляет 9 с, а для следовых содержаний время усреднения дополнительно (по принятой для прототипа методике) увеличивается оператором путем повторения девятисекундных циклов измерений пробы до 5-7 раз.

Питание главных блоков фотометра (светодиод, фотодиод, устройство термоэлектрического охлаждения, основной усилитель) осуществляется от специально разработанных источников с минимальными помехами на частоте регистрации 100 Гц. Дополнительное снижение помех достигнуто за счет применения оптронных развязок в главных блоках и отдельных общих проводов.

Испытания фотометра

Созданный образец фотометра был детально исследован в лаборатории. На фотометре также были измерены реальные пробы подземных вод, взятые вблизи радиохимических предприятий.

Электрические испытания. В первую очередь была проверена стабильность источника УФ-излучения. Установлено, что при мощности излучения свыше 120 мВт в режиме модуляции с течением времени происходит постепенное падение мощности излучения из-за нагрева светодиода. При снижении мощности излучения до 80 мВт изменений мощности в процессе работы уже не наблюдалось, и дальнейшие работы проводились при этой мощности излучения (мощность УФ-излучения прототипа составляет 60 мВт).

Измерения величины шумов фотометра показали, что собственные шумы в единицах отсчета (импульсах) цифрового табло не превышают трех единиц (время измерения 9 с). С учетом полосы пропускания всего тракта эта величина практически не отличается от величины шумов в паспорте фотодиода G6122.

Калибровка фотометра. Для калибровки фотометра были изготовлены три специальных пробы с низким содержанием непутия. Содержание непутия в пробах было в диапазоне от 0.5 до 5.0 нг/мл (соответственно от 0.05 до 0.5 нг непутия в оптической кювете). Кроме этих проб был приготовлен образец для холостого опыта – фоновый образец кристаллофосфора, проведенный через всю технологическую цепочку изготовления, но не содержащий непутия.

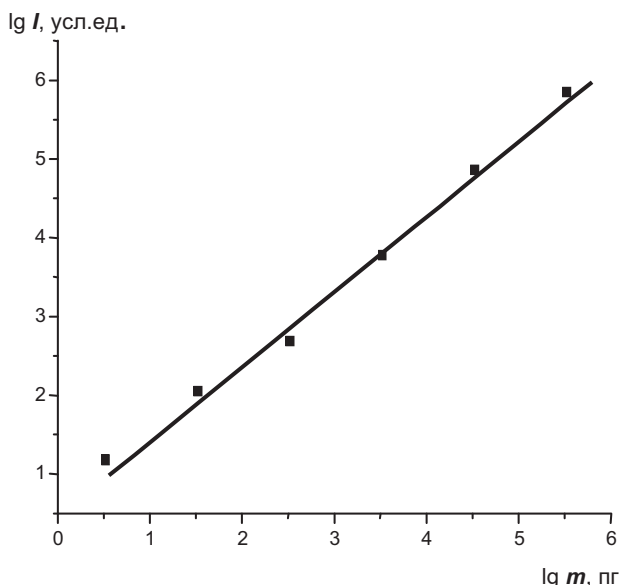


Рис. 2. Градуировочный график фотометра. По вертикальной оси – интенсивность люминесценции (усл. ед.), по горизонтальной оси – масса нептуния в оптической кювете фотометра (пг)

По результатам измерений цена единицы отсчета цифрового табло фотометра составила 0.036 пг нептуния (время измерения 9 с). С учетом величины собственных шумов фотометра (три единицы отсчета) предел обнаружения фотометра по критерию 3σ был оценен нами как 0.3 пг нептуния в оптической кювете. При учете принятой для прототипа методики измерений (пять 9-секундных циклов) предел обнаружения составил 0.15 пг нептуния в оптической кювете (1.5 пг/мл), что в 13 раз меньше, чем у прототипа.

Градуировочный график фотометра, построенный по пробам с содержанием от 3 пг до 300 нг нептуния в оптической кювете, показан на рис. 2. График аппроксимируется уравнением:

$$\lg I = \lg m + 0,38$$

где: I – разность показаний фотометра при измерении образца с нептунием и фонового образца, усл. ед. (единицы отсчета табло); m – масса нептуния в оптической кювете, пг.

Градуировочный график линеен в диапазоне пяти порядков измеряемой величины (линейность подтверждается также высоким значением коэффициента корреляции $0.9968 \pm 0,0001$). Это позволяет использовать метод добавок [8] для учета влияния примесных элементов на наклон

Таблица 2

Сопоставление основных информационных и метрологических параметров – предела обнаружения и погрешности при определении отдельных содержаний нептуния для прототипа (фотометр № 1) и разработанного фотометра (фотометр № 2). Кристаллофосфор – молибдат свинца. Объем пробы в оптической кювете 0.1 мл. Продолжительность измерений – 5 измерительных циклов (45 с).

Параметр	№ 1	№ 2
Предел обнаружения, пг/мл	20	1.5
Погрешность, % (10 пг/мл)	67	5
Погрешность, % (100 пг/мл)	15	5
Погрешность, % (1000 пг/мл)	15	5

градуировочного графика при анализе проб со сложным составом.

Аналитические испытания. Проведенные в лаборатории измерения содержания нептуния в чистых азотнокислых растворах полностью подтвердили предварительную оценку предела обнаружения. При объеме пробы 0.1 мл и измерительном цикле 9 с предел обнаружения нептуния составил 0.3 пг в оптической кювете (0.008 Бк/л для ^{237}Np). При увеличении времени измерения по методике прототипа до пяти циклов (45 с) предел обнаружения снижался до 0.15 пг (1.5 пг/мл). В табл. 2 приведено сопоставление основных аналитических параметров прототипа и разработанного фотометра.

Испытания фотометра при определении нептуния в реальных пробах почв и подземных вод показали, что на практике предел обнаружения может определяться не только собственными шумами фотометра, а иногда и вариациями результатов измерений холостого опыта. Эти вариации могут быть обусловлены различиями в состоянии поверхности основы кристаллофосфора перед его спеканием, определенными различиями состава основы кристаллофосфора в разных партиях, а также неточностью установки оптических кювет на точку измерений. Суммарная величина таких вариаций может в ряде случаев до трех раз превышать вариации, вызванные шумами фотометра. В настоящее время проводится детальное исследование этих вариаций и разработка методик их максимального уменьшения.

Разработанный фотометр используется в ГЕОХИ РАН для определения содержания не-

Таблица 3

Результаты определения нептуния в отдельных наблюдательных скважинах Карачаевского ареола загрязнения (ПО «Маяк»). Кристаллофосфор - молибдат свинца. Объем пробы в оптической кювете - 0.1 мл. Погрешность определения - от 5 до 10 %. Продолжительность измерений – пять измерительных циклов (45 с)

Параметр	Условный № скважины				
	1	2	3	4	5
Глубина отбора, м	50	80	80	80	80
Содержание Np, пг/мл	4.6	5.6	30	50	350

птуния в природных объектах и, в частности, для изучения путей его миграции и контроля утечек из мест хранения радиоактивных отходов. Некоторые результаты применения фотометра для определения непутия в подземных водах иллюстрируются табл. 3.

Работа проведена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы». Этап 2009-2013 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Люминесценция кристаллофосфоров для определения актиноидных элементов / Б.Ф. Мясоедов и [др.] // Радиохимия. 1984. Т.25, № 4. С.536-540.
2. Люминесцентный анализ подземных вод карачаевского ореола загрязнения на содержание и формы нахождения в них непутия / А.П. Новиков и [др.] // Радиохимия. 2009. Т.51. № 5. С.469-472.
3. Люминесцентный фотометр / Могилевский А.Н., Фабелинский Ю.И.; ГЕОХИ РАН: Пат.

2080568 Рос. Федерация; заявл. 16.12.1993; опубл. 27.05.1997. Бюл. № 15. 5 с.

4. Могилевский А.Н., Фабелинский Ю.И. Фотометры для определения актиноидных элементов по спектрам люминесценции кристаллофосфоров // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России», Краснодар, 2009. С. 472.

5. Могилевский А.Н., Фабелинский Ю.И., Лавринович Е.А. Анализатор непутия в природных водах с субпикограммовым пределом обнаружения // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. Т. 4, Волгоград, 2011. С. 373.

6. Формы нахождения радионуклидов в коллоидном веществе подземных вод, отобранных из наблюдательных скважин в зоне воздействия озера Карачай / А.П. Новиков и [др.] // Радиохимия. 2009. Т.51. № 6. С.564-568.

7. Янсен Й. Курс цифровой электроники: в 4 т. Том 3. Сложные ИС для устройств передачи данных. М. Мир. 1987. С. 239-241.

8. Кёлнер Р. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т: Пер. с англ./ Под ред. Р.Кельнера и др. М. Мир. 2004.С. 96-97.

PHOTOMETER FOR DETERMINATION OF NEPTUNIUM USING LUMINESCENCE SPECTRA OF CRYSTALLOPHOSPHORS

A. N .Mogilevsky, Yu. I. Fabelinsky, E. A. Lavrinovich, A. P. Novikov

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS)

*Kosygin Street,19, 119991, Moscow, Russian Federation
mogilevs@mail.ru*

The design and results of tests of a highly sensitive luminescence photometer developed in GEOKHI RAS for determination of neptunium in the environmental objects are described. There was used interference light filter for isolating luminescence emission of crystallophosphor activated by neptunium. The luminescence was excited by a powerful UV light diode and its signal was detected in the infra-red range by specialized photodiode with a low value of threshold signal. Detection limit of the photometer for determining the neptunium contents in simulated groundwater was 3 pg/mL (0.3 pg of neptunium in optical cuvette at a sample volume of 0.1 mL). The results of neptunium determinations in some observation wells of the Karachay contamination area (PA "Mayak") are presented.

Key words: luminescence, crystallophosphor, neptunium, photometer.